

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-267784

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01B 1/22

H01G 1/14

(21)Application number : 04-294893

(71)Applicant : DU PONT KK

(22)Date of filing : 04.11.1992

(72)Inventor : INABA AKIRA
OBA TAKAMOTO**(54) CONDUCTIVE RESIN PASTE AND LAMINATED CERAMIC CHIP CAPACITOR WITH
TERMINAL ELECTRODE CONSISTING OF SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive resin paste used for a terminal electrode for a laminated ceramic chip capacitor of such a type as not to require high- temperature baking treatment.**CONSTITUTION:** This resin paste is a conductive resin composition in which a resin binder made up of a mixture of at least two kinds of resins which include a conductive filler made up of a noble metal powder, an epoxy series resin and a resin which shows thermosetting and thermoplasticity and a curing agent are dispersed into an organic medium, wherein a noble metal power and a thermosetting resin component are contained therein at a weight ratio of nearly 10:5 to 100:45.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267784

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 2			
H 0 1 B 1/22		A 7244-5G		
H 0 1 G 1/14		C 9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-294893

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 393025921

デュボン株式会社

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

(72)発明者 稲葉 明

神奈川県横浜市港北区新吉田町4997 デュ

ボン・ジャパン中央技術研究所内

(72)発明者 大羽 隆元

神奈川県横浜市港北区新吉田町4997 デュ

ボン・ジャパン中央技術研究所内

(54)【発明の名称】 導電性樹脂ペースト及びそれにより成る端子電極を有した積層セラミックチップコンデンサ

(57)【要約】

【目的】 高温での焼成を必要としないタイプの積層セラミックチップコンデンサ用端子電極として使用するための導電性樹脂ペーストの提供。

【構成】 本樹脂ペーストは、貴金属粉末から成る導電フィラーと、エポキシ系樹脂と熱硬化性または熱可塑性を示す樹脂との少なくとも2種類の樹脂の混合物からなる樹脂バインダーと硬化剤とを有機媒体中に分散させる導電性樹脂組成物であって、貴金属粉末と熱硬化性樹脂成分とをほぼ100:5~100:45の重量比で含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属粉末から成る導電フィラーと、エポキシ系樹脂と、熱硬化性または熱可塑性を示す樹脂との少なくとも2種類の樹脂の混合物からなる樹脂バインダーと硬化剤とを有機媒体中に分散させてなる導電性樹脂組成物であって、貴金属粉末と熱硬化性樹脂成分とをほぼ100:5~100:45の重量比で含有する、積層セラミックチップコンデンサ用端子電極として使用するための導電性樹脂ペースト。

【請求項2】 導電性の内部電極を被着形成した誘電体シートを内部電極取り出し部が相対向するよう複数層交互に積層し、最外層に保護層としての誘電体シートを積層して一体化し、この一体化された積層体における上記の内部電極取り出し部に請求項1記載の導電性樹脂ペーストを施用しこれを固着させて端子電極を形成させてなる積層セラミックチップコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性樹脂組成物、そして特に積層セラミックチップコンデンサ用の端子として有用なそのような組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックチップコンデンサ（MLC）の端子電極を形成する導電性組成物は金、銀、パラジウムまたはその合金の金属粉末とガラスフリットと不活性有機ビヒクルと樹脂とを混合し、そして機械的混合によって分散させて得られる適当なコンシステンシーおよびレオロジーを有するペースト状組成物として生成される。

【0003】このような導電性樹脂ペーストは積層セラミックコンデンサ素子の相対向する内部電極取り出し面に塗布され、乾燥されたのち約700~860℃の高温で焼成され、端子電極として形成される。この焼結によってペースト中のガラスフリットが積層セラミックコンデンサ素子を構成する誘電体層に拡散し、各粒子間の融着結合が行なわれ、同時に溶融したペースト中の金属粉末が積層セラミックコンデンサ素子の内部電極、例えばパラジウムの拡散、融着結合することによって、導電性組成物からなる端子電極と積層セラミックコンデンサ素子との機械的、電気的接続固着が行なわれる。

【0004】また、一般にこのようなチップタイプの回路基板のパターン表面への取り付けには、はんだ付けが採用され、印刷回路用銅張り積層板に回路パターンにおいて、チップ部品の端子が位置するランド部分に溶融したはんだを以て持続固定を行うものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように導電性組成物ペーストを積層セラミックコンデンサ素子に、高温焼成することによって端子電極を形成させる場合、端子電極とコンデンサ素子との接合部、特に端子電極の周縁部

に対応したコンデンサ素子の部分に、ペースト中の金属粉末の焼結収縮、コンデンサ素子を構成する誘電体へのペースト中のガラス成分の拡散、コンデンサ素子の内部電極へのペースト中の金属粉末の拡散によってストレスが生じる。そのために、チップコンデンサの回路基板へのはんだ付け時の急激な温度変化に起因してコンデンサ本体の誘電体内にクラックが発生したり、外部より曲げの力が基板に作用し、回路基板に“そり”が生じた場合、チップタイプの端子は自由度が少なく且つ内部電極及び誘電体から構成されるコンデンサ素子の強度が例えばガラス布基材エポキシ樹脂からなる基板の強度に比べ弱いため、実装後、回路基板の“そり”または強制的“曲げ”に対してチップコンデンサ本体にクラックが発生したり、十分な端子強度が得られなかった。

【0006】また、近年実装密度を上げる目的で、アルミナ、ガラス布基板又はエポキシ樹脂製基板の両面にチップ部品を接続固定することが広く行なわれており、このような両面実装においては前述のコンデンサ素子本体のクラック発生が重大な問題となっている。従って、高温焼成することなしに端子電極を形成させる技術的手段の解明が求められているのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような従来の導電性組成物ペーストを積層セラミックコンデンサ素子に適用して高温焼成する場合の問題点を鑑みて高温での焼成を必要とせず、乾燥硬化によって積層セラミックコンデンサ素子との接続固着ができ、端子電極として使用することのできる導電性ペーストを開発することを目的として研究を行った。そしてこのようにして生成された端子電極を構成する導電性組成物の弾性率を低下させることによって、外部からの曲げの力または熱による膨張係数の相違による回路基板の“そり”または“曲げ”による応力を吸収できることを見出し、そしてこのことによりチップ部品と基板との接続自由度を増大することが可能となり、更には従来のコンデンサ素子の端子電極の周縁部との接合部に発生するクラックの原因となる端子電極組成物からコンデンサ素子への拡散を解消しうること、およびそれによりはんだ処理時の急激な加熱によるコンデンサ素子本体におけるクラック発生を抑止することができることを見出して本発明を完成させたのである。

【0008】すなわち、本発明は、高温焼成の必要のない積層セラミックチップコンデンサの端子電極形成のための導電性樹脂組成物並びにそれを使用した積層セラミックチップコンデンサを提供するものである。

【0009】本発明の導電性樹脂ペーストは、貴金属粉末と、エポキシ系樹脂と熱硬化性または熱可塑性を示す樹脂との少なくとも2種類の樹脂の混合物からなる樹脂バインダーと硬化剤とを有機媒体中に分散させてなる導電性樹脂組成物であって、貴金属粉末と熱硬化性樹脂成

分とをほぼ100:5~100:45の重量比で含有することを特徴とするものである。

【0010】また、本発明は、上記した積層セラミックチップコンデンサ用の端子電極としての導電性樹脂ペーストを用いて得られる積層セラミックチップコンデンサにも関する。

【0011】すなわち、この積層セラミックチップコンデンサは、導電性の内部電極を被着形成した誘電体シートを内部電極取り出し部が相対向するよう複数層交互に積層し、最外層に保護層としての誘電体シートを積層して一体化し、この一体化された積層体における上記の内部電極取り出し部に上記した積層セラミックチップコンデンサ用の導電性樹脂ペーストを施用しこれを固着させて端子電極を形成させてなるものである。

【0012】本発明に使用される導電フィラーは、貴金属粉末の任意のものであり得る。一般的に貴金属と呼ばれるすべての金属が使用されうるが、特に金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、およびそれらの混合物およびそれらの合金が使用されうる。

【0013】本発明の導電性樹脂ペーストの構成成分である樹脂バインダーは、エポキシ系樹脂と、熱硬化性または熱可塑性を示す樹脂との、少なくとも2種類の樹脂の混合物から成るものである。

【0014】この樹脂バインダーの成分の1つであるエポキシ樹脂は、分子中に2個またはそれ以上のエポキシ基を有する化合物からなるもので、硬化剤または触媒の作用で硬化するものを指す。そしてこのエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、すなわち、ビスフェノールAまたはその類縁化合物をグリシジルエーテル化した化合物、ジグリシジルエステル型樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、グリシジルアミン型樹脂、脂環族エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は下記する硬化剤によって硬化されるものである。

【0015】この樹脂バインダーの他の成分の熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリールフタレート樹脂などが挙げられる。

【0016】またこの樹脂バインダーの他の成分が熱可塑性樹脂であることもできるが、この熱可塑性樹脂としてはフェノキシ樹脂、アクリル樹脂、などであっても良い。

【0017】分散物における樹脂固形成分の導電性フィラーに対する比はかなり変動させることができるが、樹脂固形成分が多くなればなるほど機械的強度、塗膜した場合の接着強度及び耐摩耗性が当然のことながら改善される一方、コンデンサの特性のうち重要な電荷と適用電圧との間の比例定数である静電容量及び電圧に対する90°ベクトルから電流がラグする角度(δ)の正接であり、それを%散逸係数($100 \times \tan \delta$)として表わ

される散逸係数について悪影響を受けるため、通常、コンデンサ素子の内部電極取り出し面に一回の塗膜を施して端子電極部を形成する場合は、導電フィラー100重量部に対して樹脂固形成分の全重量部が45以下、好ましくは35以下であることが必要である。そして5重量部以下になると接着性が劣化するなどの好ましくない問題を生じることがある。

【0018】本発明の組成物から形成された積層セラミックチップコンデンサ用の端子電極の弾性率を測定した結果は、 $2.5 \sim 3.0 \times 10^4$ MPaの範囲であったのに対して、従来の銀粉末とガラスフリットを不活性有機溶媒中に分散させた塗料を塗布、乾燥後高温焼付けして形成された同コンデンサ用端子電極の弾性率は前述範囲以上であることが測定によって確かめられた。

【0019】本発明の導電性樹脂ペーストに使用される有機媒体は、樹脂のバインダーを導電フィラーと混練した際に上昇する粘度を下げ作業性を改善する目的で添加するもので、バインダーの種類に応じて溶解性のあるものを選ぶことが重要である。溶解性がない場合には樹脂の凝集が起り、導電フィラーの鎖状連結ができなくなつて導電性が不安定になり、塗膜の物理的および化学的安定性を失うことになるからである。

【0020】そしてこの導電性樹脂ペーストに使用しうる有機媒体には、脂肪族アルコール、例えばエタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、ブタノールなど、これらアルコールのエステル、例えばこれらのアセテート、プロピオネートなど、カルビトール系溶媒、例えばメチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートなど、セロソルブ系溶媒、例えばセロソルブ、ブチルセロソルブ、イソアミルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテートなど、ケトン系溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロヘキサノンなど、および炭化水素系溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テレピン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルペンタンなどが挙げられる。

【0021】本発明の導電性樹脂組成物における硬化剤としては、ポリアミド硬化剤、脂肪族ポリアミン硬化剤、環状脂肪族ポリアミン硬化剤、および芳香族ポリアミン硬化剤、ジシアンジアミド等を使用することができる。好ましくは40℃以下で硬化反応を起こす硬化剤を使用する。本発明において好ましい低温硬化剤は脂肪族ポリアミン硬化剤およびジシアンジアミドである。

【0022】しかしながら高温硬化剤も使用することができ、この高温硬化剤としては、例えば、芳香族ポリアミン硬化剤であるHY932、HT972、HY974、HT976、NX11014（商品名；チバガイギー社製）、酸無水物硬化剤であるHY920（商品名；チバガイギー社製）、あるいは、アミド系硬化剤等、常

温で反応しない硬化剤が挙げられる。

【0023】また、本発明においては、本発明の導電性樹脂ペーストを用いて積層セラミックチップコンデンサ素子の相対向する内部電極取り出し面に端子電極部を一層塗膜形成するほかに、複数の塗膜から成る層構造を有した端子電極部を形成することも考えられる。多層構造を有した端子電極部を形成する場合、導電性フィラー成分と樹脂固形成分との配合比を変化させ、チップコンデンサ素子の内部電極取り出し面に直接接合する層（電極接合層）にあっては、コンデンサ素子の内部電極との良好な電氣的接続を確保し、コンデンサの重要な電氣的特性である静電容量及び散逸係数等の特性劣化を防ぎ、一方多層構造の最外層であって、回路基板にはんだ付けされる層（はんだ付け層）にあっては接着強度の向上、弾性率の低下を実現するものである。すなわち、電極接合層の塗膜にあっては、樹脂固形成分のペースト中への含有量を前述の通り貴金属粉末との重量比で100：5～100：35の範囲のように小さくし、逆に はんだ付け層を塗膜形成するためのペースト中には、相対的に含有樹脂固形成分を多くするものであって、貴金属粉末との重量比で100：20～100：40の範囲であることが好適である。

【0024】本発明の組成物の製造においては、貴金属粉末からなる導電性フィラー成分、樹脂バインダー、硬化剤およびその他の添加剤とを適宜不活性有機溶媒と混合し、混練することによってペースト状に生成するものである。

【0025】このようにして製造された導電性樹脂ペーストは種々の手段で積層セラミックチップコンデンサの内部電極取り出し部に適用することができる。例えば塗布、スクリーンプリント或いはディッピングなどによって内部電極取り出し部に付着させるのである。

【0026】ディッピングによって導電性樹脂ペーストを付着させる場合には、ペースト中の空気（泡）をまき

込み出来上りの端子電極中に空気の空隙が出来るので導電性樹脂ペーストを付着させる工程中または工程後に真空を適用して脱泡させることが好ましい。脱泡によって空隙を減少させることにより、その後のメッキ処理などで起りうるメッキ液の浸入を防止することができる。

【0027】このように導電性樹脂ペーストを付着させて出来上る端子電極の硬化表面は焼結体ではないので表面に小さな隙間が多数存在することになる。そしてこの表面に対するメッキの条件によってはこれらの隙間からメッキ液が浸透する可能性がある。そこでこの表面を研磨して隙間を無くすることができる。この場合研磨によって金属が表面に延びるためにメッキ付き性が良くなる効果がある。研磨方法としてはゴムの小ボールを用いるバレル研磨が用いうる。

【0028】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0029】実施例1～10

銀粉末、エポキシ樹脂（商品名 YAC5020 日本チバガイギー（株）製）、フェノール樹脂（商品名 TB2090 大日本インキ化学工業（株）製）、フェノキシ樹脂（商品名 PKHH ユニオンカーバイド社製）、硬化剤（商品名 MY-24 味の素（株）製）および溶媒を表1に記載の重量割合で混合し、三本ロールのミリングマシンによって十分に混練し、得られる導電性樹脂ペーストがディッピング適用に適した粘度に調整した。ここで使用した銀粉末は粒径0.2～10μmの範囲のものであった。なお、ディッピング適用により端子に付着させるペーストの粘度としては、回転粘度計（ブルックフィールド型スピンドル No. 14）を使用した場合10rpmで16～30PA.s、0.5/10rpm（粘度比）で6～9程度の値のものが好適のものである。

【0030】

【表1】

実施例 組 成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
銀パウダー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	6.75	9	11.25	9	3.7	4.9	6.1	7.4	8.6	8.8	—	—	—
ジシアンジアミド	0.75	1	1.25	1	0.2	0.3	0.3	0.9	0.4	0.2	—	—	—
フェノール樹脂	—	—	—	—	2.2	3.0	3.7	4.4	5.2	9	—	—	—
フェノキシ樹脂	7.5	10	12.5	10	8.9	11.9	14.8	17.8	20.7	27	8	5	—
タービネオール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
ブチルカルビトール	30	25	20	25	25	25	25	25	25	25	40	40	—
ガラスフリット	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8
エチルセルロース	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0

【0031】このようにして得られた導電性樹脂ペーストを夫々コンデンサチップに塗布した。この塗布にはパ

ロマーマシン（パロマー社製）で行った。

【0032】コンデンサチップにペーストを塗布後、実施例1～4のペーストは250℃で60分間硬化させた。また実施例5～10のペーストは200℃で60分間、または230℃で60分間、または250℃で60分間硬化させた。下記する実施例11～12のペーストを同様に200℃で60分間、また実施例13のペーストは850℃で焼成した。

【0033】得られたコンデンサ（ $X7R(BaTiO_3)$ 系）の静電容量および散逸係数 $\tan \delta$ （%）を測定した。これらの値の測定方法は次のとおりである。

【0034】静電容量：静電容量は電荷と適用電圧との間の比例定数として定義することができる（ $C=Q/V$ ）。

【0035】並列プレートコンデンサーに対しては静電容量は式

【数1】

$$C = \frac{KA}{4d}$$

（式中Kは誘電定数であり、Aは cm^2 のプレー面積であり、そしてdはcmで表わした誘電体厚さである）から計算することができる。この式による静電容量は静電単位

で与えられる（1ファラド= 9×10^{11} 静電単位）。

【0036】静電容量（キャパシタンス）は120または1KHz周波数および1V（交流）でゼネラルラジオオートマチックRLCブリッジモデル1683を使用して測定される。静電容量は一般にアノードリードとはんだ付けしたカソードコーティングの間で測定された。ある場合にはリードはカソードにはんだ付けされそして測定のために使用された。

【0037】散逸係数（Dissipation Factor）：散逸係数は電圧に対する90°ベクトルから電流がラグする角度（ δ ）の正接（tangent）である。ここではそれは%散逸係数（ $100 \times \tan \delta$ ）として表現されている。

【0038】散逸係数は前記静電容量に対して記載されたものと同一のゼネラルラジオオートマチックブリッジを使用して測定された。またポスト強度、硬化膜弾性率についても測定した。ポスト強度は、アルミナ基板上に導電性樹脂ペーストを塗布し、塗布面に柄付き小円板（ポスト）を置き、導電性樹脂ペーストを硬化させた後にポストを倒すときに要する力をいう。

【0039】得られた結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

特性値 実施例	電気的特性値 200℃-60min硬化 容量(nF) $\tan \delta$ (%)	電気的特性値 230℃-60min硬化 容量(nF) $\tan \delta$ (%)	電気的特性値 250℃-60min硬化 容量(nF) $\tan \delta$ (%)	ポスト強度 250℃-60min 硬化(g)	硬化膜 弾性率 (MPa.)
1	— —	— —	109 1.46	148	—
2	— —	— —	108 1.48	217	2.6 10^4 MPa
3	— —	— —	104 6.49	525	2.6 "
4	— —	— —	(測定不可)(測定不可)	994	2.5 "
5	108 1.44	108 1.43	108 1.42	—	2.5 10^4 MPa
6	107 1.44	108 1.43	108 1.43	—	—
7	108 1.47	108 1.43	109 1.42	—	—
8	— —	— —	107 1.43	—	—
9	(測定不可)(測定不可)	108 1.51	108 1.43	—	—
10	107.3 1.44	— —	108 1.48	—	—
11	108 1.42	— —	— —	—	—
12	107 1.42	— —	— —	—	—
12	850℃焼成 108 1.42	— —	— —	—	4.3~4.6 10^4 MPa

【0041】実施例11～13（比較例）

銀粉末、フェノキシ樹脂および溶媒を表1に記載の割合で混合し実施例1～10と同様の操作で混練して導電性ペーストを得た。この実施例11～13（比較例）中の

実施例13は焼成タイプのペーストである。

【0042】得られたペーストについての組成、硬化条件、生成物の物性は表1および表2に記載したとおりである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月6日

【補正内容】

【手続補正1】

【0040】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

特性値 実施例	電気的特性値 200℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		電気的特性値 230℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		電気的特性値 250℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		ポスト強度 250℃-60min 硬化(g)	硬化膜 弾性率 (MPa.)
1	—	—	—	—	109	1.46	148	—
2	—	—	—	—	108	1.48	217	2.6 10 ⁴ MPa
3	—	—	—	—	104	6.49	525	2.6 "
4	—	—	—	—	(測定不可)(測定不可)		994	2.5 "
5	108	1.44	108	1.43	108	1.42	—	2.5 10 ⁴ MPa
6	107	1.44	108	1.43	108	1.43	—	—
7	108	1.47	108	1.43	109	1.42	—	—
8	—	—	—	—	107	1.43	—	—
9	(測定不可)(測定不可)		108	1.51	108	1.43	—	—
10	107.3	1.44	—	—	108	1.48	—	—
11	108	1.42	—	—	—	—	—	—
12	107	1.42	—	—	—	—	—	—
13	850℃焼成 108 1.42		—	—	—	—	—	4.3~4.6 10 ⁴ MPa

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The conductive resin paste for using it as a terminal electrode for laminating ceramic chip capacitors which is the conductive resin constituent which makes it come to distribute the resin binder which consists of mixture of at least two kinds of resin of the electric conduction filler which consists of an exotic powdered metal, epoxy system resin, and the resin in which thermosetting or thermoplasticity is shown, and a curing agent in an organic medium, and contains an exotic powdered metal and a thermosetting resin component by the weight ratio of about 100:5-100:45.

[Claim 2] The laminating ceramic chip capacitor to which carry out a laminating alternately [two or more layer] so that an internal electrode takeoff connection may carry out phase opposite of the dielectric sheet which carried out covering formation of the conductive internal electrode, carry out the laminating of the dielectric sheet as a protective layer to the outermost layer, unite with it, make the above-mentioned internal electrode takeoff connection in this unified layered product fix this using a conductive resin paste according to claim 1, and it makes it come to form a terminal electrode.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a conductive resin constituent and such a constituent especially useful as a terminal for laminating ceramic chip capacitors.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conductive constituent which forms the terminal electrode of a laminating ceramic chip capacitor (MLC) mixes gold, silver, palladium, or the metal powder, the glass frit, the inactive organic vehicle and resin of the alloy, and is generated as a paste [which has the suitable consistency and suitable rheology which are distributed by mechanical mixing and acquired]-like constituent.

[0003] Such a conductive resin paste is applied to the internal electrode ejection side as for which a stacked type ceramic condenser component carries out phase opposite, after drying, it is calcinated at an about 700-860-degree C elevated temperature, and it is formed as a terminal electrode. It is spread in the dielectric layer from which the glass frit under paste constitutes a stacked type ceramic condenser component by this sintering, welding association between each particle is performed, and mechanical and electrical installation fixing are performed as the terminal electrode and stacked type ceramic condenser component which the metal powder under paste fused to coincidence becomes from a conductive constituent the internal electrode of a stacked type ceramic condenser component, for example, diffusion of palladium, and by carrying out welding association.

[0004] moreover, the solder fused into the land part to which soldering is generally adopted as installation to such a pattern front face of the chip type circuit board, and the terminal of a chip is located in the copper-clad laminate for printed circuits in a circuit pattern -- with -- **** -- self-sustaining immobilization is performed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, when making a terminal electrode form by carrying out elevated-temperature baking of the conductive constituent paste at a stacked type ceramic condenser component, stress arises by sintering contraction of the metal powder under paste, diffusion of the glass component under paste to the dielectric which constitutes a capacitor element, and diffusion of the metal powder under paste to the internal electrode of a capacitor element into the part of the capacitor element corresponding to the joint of a terminal electrode and a capacitor element, especially the periphery section of a terminal electrode. It originates in the rapid temperature change at the time of soldering to the circuit board of a chip capacitor. Therefore, a crack occurs in the dielectric of the body of a capacitor, or When the force of bending acted on the substrate and "camber" arises in the circuit board from the exterior, A chip type terminal is compared with the reinforcement of the substrate with which the reinforcement of the capacitor element by which a degree of freedom is constituted from an internal electrode and a dielectric few consists for example, of a glass fabric base material epoxy resin. Since it is weak, After mounting, to "camber" or compulsory" bending" of the circuit board, a crack did not occur on the body of a chip capacitor, and sufficient terminal reinforcement was not obtained.

[0006] Moreover, carrying out connection immobilization of the chip is widely carried out to both sides of an alumina, a glass fabric substrate, or the substrate made of an epoxy resin in order to raise packaging density in recent years, and in such double-sided mounting, the crack initiation of the

above-mentioned capacitor element body poses a serious problem. Therefore, the elucidation of technical means in which a terminal electrode is made to form is called for, without carrying out elevated-temperature baking.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons did not need baking in an elevated temperature for the stacked type ceramic condenser component in view of the trouble in the case of carrying out elevated-temperature baking with the application of such a conventional conductive constituent paste, but by desiccation hardening, could do connection fixing with a stacked type ceramic condenser component, and inquired for the purpose of developing the conductive paste which can be used as a terminal electrode. And by reducing the elastic modulus of the conductive constituent which constitutes the terminal electrode generated by doing in this way That the "camber" of the circuit board by difference of the expansion coefficient by the force or heat of bending from the outside or the stress by "bending" is absorbable A header, And it becomes possible to increase the connection degree of freedom of a chip and a substrate by this. Furthermore, the thing for which the diffusion to a capacitor element from the terminal electrode constituent leading to the crack generated in a joint with the periphery section of the terminal electrode of the conventional capacitor element can be canceled, And by it, it found out that the crack initiation in the capacitor element body by rapid heating at the time of solder processing could be inhibited, and this invention was completed.

[0008] That is, this invention offers the laminating ceramic chip capacitor which used it for the conductive resin constituent list for terminal electrode formation of a laminating ceramic chip capacitor without the need for elevated-temperature baking.

[0009] The conductive resin paste of this invention is a conductive resin constituent which makes it come to distribute the resin binder which consists of mixture of at least two kinds of resin of an exotic powdered metal and the resin in which epoxy system resin, thermosetting, or thermoplasticity is shown, and a curing agent in an organic medium, and is characterized by containing an exotic powdered metal and a thermosetting resin component by the weight ratio of about 100:5-100:45.

[0010] Moreover, this invention relates also to the laminating ceramic chip capacitor obtained using the conductive resin paste as the above-mentioned terminal electrode for laminating ceramic chip capacitors.

[0011] That is, carry out the laminating of this laminating ceramic chip capacitor alternately [two or more layer] so that an internal electrode takeoff connection may carry out phase opposite of the dielectric sheet which carried out covering formation of the conductive internal electrode, and it carries out the laminating of the dielectric sheet as a protective layer to the outermost layer, unites with it, makes this fix using the conductive resin paste for laminating ceramic chip capacitors described above to the above-mentioned internal electrode takeoff connection in this unified layered product, and makes it come to form a terminal electrode.

[0012] The electric conduction filler used for this invention may be the thing of the arbitration of an exotic powdered metal. Although all the metals generally called noble metals are used and being got, especially, gold, silver, platinum, palladium, rhodiums, those mixture, and those alloys are used, and it gets.

[0013] The resin binder which is the constituent of the conductive resin paste of this invention consists of the mixture of at least two kinds of resin of epoxy system resin and the resin in which thermosetting or thermoplasticity is shown.

[0014] The epoxy resin which is one of the components of this resin binder consists of a compound which has two pieces or an epoxy group beyond it in a molecule, and points out what is hardened in an operation of a curing agent or a catalyst. and -- as the example of this epoxy resin -- the bisphenol A mold epoxy resin, i.e., bisphenol A, or its relative -- the compound which glycidyl-ether-ized the compound, diglycidyl ester mold resin, a novolak epoxy resin, glycidyl amine type resin, an alicycle group epoxy resin, etc. can be mentioned. These epoxy resins are hardened with the curing agent which carries out the following, and it deals in them.

[0015] As thermosetting resin of other components of this resin binder, phenol resin, melamine resin, alkyd resin, an unsaturated polyester resin, diaryl phthalate resin, etc. are mentioned.

[0016] Moreover, although other components of this resin binder can also be thermoplastics, as this

thermoplastics, you may be phenoxy resin, acrylic resin, etc. [0017] Although the ratio to the conductive filler of the resin formed element in a distributed object can be fluctuated considerably If a resin formed element increases, while a mechanical strength, the bond strength at the time of carrying out a paint film, and abrasion resistance will be indeed improved with a natural thing It is the tangent of the include angle (δ) in which a current carries out a lug from 90-degree vector over the electrostatic capacity and the electrical potential difference which are a proportionality constant between an important charge and an application electrical potential difference among the properties of a capacitor. In order to receive a bad influence about the dissipation coefficient expressed considering it as a % dissipation coefficient ($100 \times \tan \delta$), Usually, to give 1 time of a paint film to the internal electrode ejection side of a capacitor element and form the terminal polar zone in it, it is required for all the weight sections of a resin formed element to be 35 or less preferably 45 or less to the electric conduction filler 100 weight section. And when it becomes below 5 weight sections, the problem of an adhesive property deteriorating which is not desirable may be produced.

[0018] It was confirmed by measurement that the elastic modulus of the terminal electrode for the said capacitors which the result of having measured the elastic modulus of the terminal electrode for laminating ceramic chip capacitors formed from the constituent of this invention applied the coating which distributed the conventional end of silver dust and a glass frit in the inactive organic solvent to having been the range of $2.5-3.0 \times 10^4$ MPa, and was formed by carrying out after [desiccation] elevated-temperature printing is more than the above-mentioned range.

[0019] It is important for the organic medium used for the conductive resin paste of this invention to choose what adds the viscosity which rises when the binder of resin is kneaded with an electric conduction filler in order to improve lowering workability, and has solubility according to the class of binder. It is because condensation of resin takes place, chain-like connection of an electric conduction filler becomes impossible, conductivity becomes unstable and physical and chemical stability of a paint film will be lost, when there is no solubility.

[0020] and to the organic medium which can be used for this conductive resin paste Fatty alcohol, for example, ethanol, i-propanol, n-propanol, The ester of these alcohol, such as a butanol, for example, these acetate, Carbitol system solvents, for example, methyl carbitols, such as propionate, Ethyl carbitol, butyl carbitol, butyl carbitol acetate, etc., A cellosolve system solvent, for example, cellosolve, butyl cellosolve, isoamyl cellosolve, Ketone system solvents, such as hexyl cellosolve and butyl-cellosolve acetate, For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, 2-pentanone, 3-pentanone, A hydrocarbon system solvent, for example, benzene, and toluene, such as a cyclohexanone, a xylene, ethylbenzene, turpentine, a cyclohexane, a methylcyclohexane, a methyl pentane, etc. are mentioned.

[0021] As a curing agent in the conductive resin constituent of this invention, a polyamide curing agent, an aliphatic series polyamine curing agent, an annular aliphatic series polyamine curing agent and an aromatic series polyamine curing agent, a dicyandiamide, etc. can be used. The curing agent which causes a hardening reaction below 40 degrees C preferably is used. In this invention, desirable cold cure agents are an aliphatic series polyamine curing agent and a dicyandiamide.

[0022] However, an elevated-temperature curing agent can also be used and curing agents which do not react in ordinary temperature, such as HY932, HT972, HY974, HT976 and NX11014 which are an aromatic series polyamine curing agent (trade name; Ciba-Geigy make), HY920 (trade name; Ciba-Geigy make) which is an acid-anhydride curing agent, or an amide system curing agent, are mentioned as this elevated-temperature curing agent, for example.

[0023] Moreover, in this invention, forming the terminal polar zone with the layer structure which paint film formation of the terminal polar zone is carried out further, and also consists of two or more paint films in the internal electrode ejection side as for which a laminating ceramic chip capacitor component carries out phase opposite using the conductive resin paste of this invention is also considered. When forming the terminal polar zone with multilayer structure, the compounding ratio of a conductive filler component and a resin formed element is changed. If it is in the layer (electrode junctional zone) directly joined to the internal electrode ejection side of a chip capacitor component Secure good electrical installation with the internal electrode of a capacitor element, and property degradation of the electrostatic capacity which is the important electrical characteristics of a

capacitor, a dissipation coefficient, etc. is prevented. On the other hand, it is the outermost layer of multilayer structure, and if it is in the layer (soldering layer) soldered to the circuit board, improvement in bond strength and decline in an elastic modulus are realized. That is, if it is in the paint film of an electrode junctional zone, during the paste for making small the content of a under [the paste of a resin formed element] like the range of 100:5-100:35 by the weight ratio with an exotic powdered metal as above-mentioned, and carrying out paint film formation of the soldering layer conversely, a content resin formed element is relatively made [many], and it is suitable that it is the range of 100:20-100:40 in a weight ratio with an exotic powdered metal.

[0024] In manufacture of the constituent of this invention, the conductive filler component which consists of an exotic powdered metal, a resin binder, a curing agent, and other additives are suitably mixed with an inactive organic solvent, and it generates in the shape of a paste by kneading.

[0025] Thus, the manufactured conductive resin paste is applicable to the internal electrode takeoff connection of a laminating ceramic chip capacitor with various means. For example, it is made to adhere to an internal electrode takeoff connection by spreading, screen printing, or dipping.

[0026] When making a conductive resin paste adhere by dipping, since the air under paste (bubble) is wound and the opening of air is made into the terminal electrode of lump completion, the thing to which a conductive resin paste is made to adhere and which is done for degassing with the application of a vacuum after in process or a process is desirable. By decreasing an opening by degassing, permeation of the plating liquid which may happen by subsequent plating processing etc. can be prevented.

[0027] Thus, since the hardening front face of the terminal electrode which a conductive resin paste is made to adhere and is done is not a sintered compact, many small clearances will exist in a front face. And depending on the conditions of plating over this front face, plating liquid may permeate from these clearances. Then, this front face can be polished and a clearance can be lost. In this case, since a metal is prolonged on a front face by polishing, it is effective in a sex with plating becoming good. Barrel finishing using the small ball of rubber as the polishing approach can use.

[0028]

[Example] An example explains this invention concretely below.

[0029] An epoxy resin (trade name YAC5020 Ciba-Geigy Japan make), phenol resin (trade name TB2090 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), phenoxy resin (trade name PKHH made in Union Carbide), the curing agent (trade name MY-24 Ajinomoto Co., Inc. make), and the solvent were mixed at a weight rate of a publication to Table 1, and it fully kneaded with the milling machine of 3 rolls, and adjusted to the viscosity to which the conductive resin paste obtained fitted dipping application in the end of an example 1 - 10 silver dust. It was the thing of the range of 0.2-10-micrometer particle size the end of silver dust it was used here. In addition, as viscosity of the paste made to adhere to a terminal by dipping application, when a rotational viscometer (Brookfield mold spindle No.14) is used, the thing of about six to nine value is suitable at 16 - 30PA.s.0.5 / 10rpm (viscosity ratio) in 10rpm.

[0030]

[Table 1]

実施例 組成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
銀パウダー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	6.75	9	11.25	9	3.7	4.9	6.1	7.4	8.6	8.8	—	—	—
ジシアングリアミド	0.75	1	1.25	1	0.2	0.3	0.3	0.9	0.4	0.2	—	—	—
フェノール樹脂	—	—	—	—	2.2	3.0	3.7	4.4	5.2	9	—	—	—
フェノキシ樹脂	7.5	10	12.5	10	8.9	11.9	14.8	17.8	20.7	27	8	5	—
タービネオール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
ブチルカルビトール	30	25	20	25	25	25	25	25	25	25	40	40	—
ガラスフリット	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8
エチルセルロース	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0

[0031] Thus, the obtained conductive resin paste was applied to the capacitor chip, respectively. The PAROMA machine (product made from PAROMA) performed for this spreading.

[0032] The paste of examples 1-4 was stiffened for 60 minutes at 250 degrees C after applying a paste to a capacitor chip. Moreover, the paste of examples 5-10 was stiffened in 60 minutes at 200 degrees C, and stiffened it for 60 minutes at 250 degrees C for 60 minutes by 230 degrees C. The paste of an example 13 calcinated similarly the paste of examples 11-12 which carries out the following at 850 degrees C for 60 minutes by 200 degrees C.

[0033] The electrostatic capacity of the obtained capacitor (X7R (BaTiO₃ system)) and dissipation coefficient tandelta (%) were measured. The measuring method of these values is as follows.

[0034] Electrostatic capacity: Electrostatic capacity can be defined as a proportionality constant between a charge and an application electrical potential difference ($C=Q/V$).

[0035] To a juxtaposition plate capacitor, electrostatic capacity is a formula. [Equation 1]

$$C = \frac{KA}{4d}$$

It is calculable from (the inside K of a formula is a dielectric constant, and A is the play area of cm², and d is the dielectric thickness expressed with cm). The electrostatic capacity by this formula is given by the electrostatic unit (1F = 9x10¹¹ electrostatic units).

[0036] Electrostatic capacity (capacitance) is measured using the General radio automatic RLC bridge model 1683 by 120 or the 1kHz frequency, and 1V (alternating current). Generally electrostatic capacity was measured between an anode lead and soldered cathode coating. In a certain case, the lead was soldered to the cathode and used for measurement.

[0037] Dissipation coefficient (Dissipation Factor): A dissipation coefficient is the tangent (tangent) of the include angle (delta) in which a current carries out a lug from 90-degree vector over an electrical potential difference. Here, it is expressed as a % dissipation coefficient (100xtandelta).

[0038] The dissipation coefficient was measured using the same General radio automatic bridge as what was indicated to said electrostatic capacity. Moreover, it measured also about postreinforcement and a hardening film elastic modulus. Postreinforcement applies a conductive resin paste on an alumina substrate, puts a small-circle plate with a shank (post) on a spreading side, and says the force required when toppling a post after stiffening a conductive resin paste.

[0039] The obtained result is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2]

特性値 実施例	電気的特性値 200℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		電気的特性値 230℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		電気的特性値 250℃-60min硬化 容量(nF) tan δ (%)		ポスト強度 250℃-60min 硬化(g)	硬化膜 弾性率 (MPa.)
1	—	—	—	—	109	1.46	148	—
2	—	—	—	—	108	1.48	217	2.6 10 ⁴ MPa
3	—	—	—	—	104	6.49	525	2.6 "
4	—	—	—	—	(測定不可)(測定不可)		994	2.5 "
5	108	1.44	108	1.43	108	1.42	—	2.5 10 ⁴ MPa
6	107	1.44	108	1.43	108	1.43	—	—
7	108	1.47	108	1.43	109	1.42	—	—
8	—	—	—	—	107	1.43	—	—
9	(測定不可)(測定不可)		108	1.51	108	1.43	—	—
10	107.3	1.44	—	—	108	1.48	—	—
11	108	1.42	—	—	—	—	—	—
12	107	1.42	—	—	—	—	—	—
12	850℃焼成 108 1.42		—	—	—	—	—	4.3~4.6 10 ⁴ MPa

[0041] Examples 11-13 (example of a comparison)

Phenoxy resin and a solvent were mixed at a rate of a publication to Table 1, it kneaded by the same actuation as examples 1-10, and the conductive paste was obtained in the end of silver dust. The example 13 in this example 11-13 (example of a comparison) is a baking type paste.

[0042] The physical properties of the presentation about the obtained paste, hardening conditions, and a product are as having indicated to Table 1 and 2.

[Translation done.]